

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

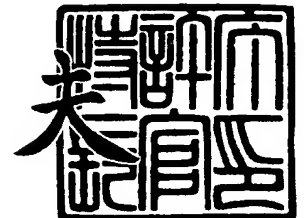
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 7 8 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 5 7 8 6 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 Y1K0231

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤田 和男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059959

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100067013

【弁理士】

【氏名又は名称】 大塚 文昭

【選任した代理人】

【識別番号】 100082005

【弁理士】

【氏名又は名称】 熊倉 禎男

【選任した代理人】

【識別番号】 100065189

【弁理士】

【氏名又は名称】 宍戸 嘉一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100074228

【弁理士】

【氏名又は名称】 今城 俊夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084009

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 信夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082821

【弁理士】

【氏名又は名称】 村社 厚夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086771

【弁理士】

【氏名又は名称】 西島 孝喜

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084663

【弁理士】

【氏名又は名称】 箱田 篤

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008604

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

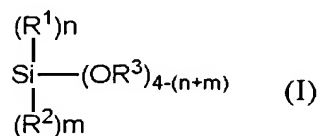
【発明の名称】 シリカ系皮膜形成用塗布組成物及びシリカ系皮膜形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物の加水分解物及び／または部分縮合物、

一般式 (I)

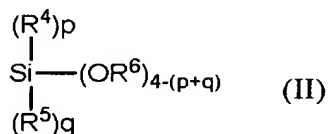
【化 1】



(式中、 $R^1$ は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基又は炭素数 6～14 のアリール基を示し、 $R^2$ は炭素数 2～12 の不飽和結合を有する有機基を示し、 $R^3$ は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $n$ は 0 から 2 の整数、 $m$ は 1 から 3 の整数を表し、 $0 \leq n + m \leq 3$  を満たすように選ばれる。)

一般式 (II)

【化 2】



(式中、 $R^4$ は炭素数 1～18 のアルキル基又は炭素数 6～14 のアリール基を示し、 $R^5$ は水素原子を示し、 $R^6$ は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 $p$  及び  $q$  は、 $0 \leq p + q \leq 3$  を満たすように選ばれる整数である。)

(B) 中空ポリマー微粒子、及び

(C) 有機溶剤

を含んでなるシリカ系皮膜形成用塗布組成物。

【請求項 2】 基材上に、請求項 1 記載のシリカ系皮膜形成用塗布組成物を塗布し、乾燥することを特徴とするシリカ系皮膜の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載のシリカ系皮膜形成用塗布組成物から得られたシリカ系皮膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能であり、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性、隣接膜との密着性などに優れた絶縁膜形成用材料、特に多孔質絶縁膜を得るのに適した絶縁膜形成用材料及びこれを用いた絶縁膜形成方法及び絶縁膜に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

## 【0003】

しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示すCVD- $\text{SiO}_2$ 膜で、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として最近検討されているSiOF膜で、誘電率は約3.3~3.5であるが、この膜は吸湿性が高く、使用しているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

## 【0004】

一方、2.5~3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200~350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、SOG膜では、硬化時の体積収縮のため、クラックが生じやすいという問題がある。更に、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時においてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。

また、有機 SOG を含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低い  
ため、配線脇にボイド（配線と絶縁材料との間にできる空隙）を生じ、そこへ水分が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線を形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショート  
を招き、信頼性を低下させる問題がある。

#### 【0005】

かかる状況下、絶縁性、耐熱性、耐久性に優れた絶縁膜材料として、オルガノポリシロキサンを含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が知られている（特許文献 1 参照）。また、不飽和結合を有するポリシロキサンを用いることにより密着性を  
挙げる方法が知られており、熱分解ポリマーを用いて、多孔化し誘電率を下  
げている（特許文献 2 参照）。しかし、この方法では、加熱時にクラックが生じる  
という問題がある。また、沸点又は分解温度が 250℃～450℃である化合物  
を用い、オルガノポリシロキサンを多孔質にして誘電率を下げる方法も知られて  
いる（特許文献 3 参照）。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-329217 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2001-279163 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2002-285086 号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた  
導体間の電気絶縁性が要求されており、より低誘電率でかつクラック耐性、耐  
熱性、密着性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。上記のよ  
うな公知のポリシロキサンを含有する絶縁膜形成材料では、依然、耐熱性、耐ク  
ラック性、密着性、誘電率特性が不十分であった。

従って本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかも耐熱性、密着性に優れ、クラックが生じ難く、更に誘電率特性に優れた膜形成用組成物を提供することを目的とする。

本発明はさらに、上記膜形成用組成物を用いた膜形成方法及び上記膜形成用組成物から得られる膜を提供することを目的とする。

### 【0008】

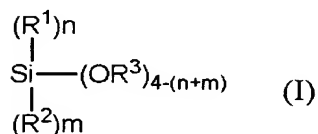
#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物の加水分解物及び／または部分縮合物、

一般式 (I)

### 【0009】

#### 【化3】



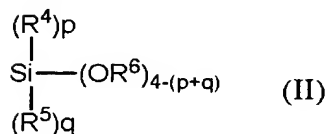
### 【0010】

(式中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^2$ は炭素数2～12の不飽和結合を有する有機基を示し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $n$ は0から2の整数、 $m$ は1から3の整数を表し、 $0 \leq n + m \leq 3$ を満たすように選ばれる。)

一般式 (II)

### 【0011】

#### 【化4】



(式中、 $R^4$ は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^5$ は水素原子を示し、 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $p$ 及び $q$

は、 $0 \leq p + q \leq 3$  を満たすように選ばれる整数である。)

(B) 中空ポリマー微粒子、及び

(C) 有機溶剤

を含んでなるシリカ系皮膜形成用塗布組成物を提供するものである。

本発明はまた、上記シリカ系皮膜形成用塗布組成物を塗布し、乾燥することを特徴とするシリカ系皮膜の形成方法及びシリカ系皮膜を提供するものである。

#### 【0012】

本発明の成分 (A) の一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物の加水分解物及び／または部分縮合物は、一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物それぞれ単独の加水分解物及び／または部分縮合物の混合物であっても良いし、一般式 (I) の化合物と一般式 (II) の化合物を混合したものの加水分解物及び／または部分縮合物であっても良い。

#### 【0013】

本発明のポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして含有する組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、ガラス質または巨大高分子の膜を形成することができる。得られる膜は、耐熱性、密着性が良好で、低誘電率性に優れ、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成することができる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に用いられる化合物について詳述する。

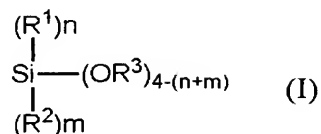
(A) 一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物の加水分解物及び／または部分縮合物

一般式 (I)



## 【0015】

## 【化5】



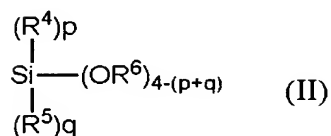
## 【0016】

(式中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^2$ は炭素数2～12の不飽和結合を有する有機基を示し、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $n$ は0から2の整数、 $m$ は1から3の整数を表し、 $0 \leq n + m \leq 3$ を満たすように選ばれる。)

一般式 (II)

## 【0017】

## 【化6】



## 【0018】

(式中、 $R^4$ は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^5$ は水素原子を示し、 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $p$ 及び $q$ は、 $0 \leq p + q \leq 3$ を満たすように選ばれる整数である。)

## 【0019】

上記炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等が挙げられる。上記炭素数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、アミノフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。以上のなかでもメチル基及びフェニル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

炭素数2～12の不飽和結合を有する有機基としては、例えば、ビニル基、ア

リル基、シクロヘキセニル基、メタクリロキシ基、メタクリロキシプロピル基等のアルケニル基類、エチニル基、5-ヘキセニル基等のアルキニル基類、3-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基、アセテート基等のカルボニルを含む置換基類等が挙げられる。このなかでも、ビニル基及びアリル基が好ましく、ビニル基がより好ましい。

#### 【0020】

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

加水分解物及び／または部分縮合物中、一般式(I)で表される化合物の含有量は、1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

また、本発明の塗布組成物中、成分(A)の含有量は、好ましくは1～50質量%、より好ましくは1～30質量%である。

#### 【0021】

##### (B) 中空ポリマー微粒子

次に本発明に使用される中空ポリマー微粒子について説明する。この中空ポリマー微粒子の平均粒子径は、好ましくは0.03～10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.05～3 $\mu$ m、就中0.1～0.5 $\mu$ mである。中空ポリマー微粒子の内径は、好ましくは外径の0.1～0.9倍、さらに好ましくは0.2～0.9倍、特に好ましくは0.3～0.9倍である。また、中空ポリマー微粒子の平均比重は、好ましくは0.5～1.2、さらに好ましくは0.6～1.1である。中空ポリマー微粒子の平均粒子径、内径と外径との比、および平均比重が上記範囲にあると、得られる本発明の皮膜が低誘電率となる。

#### 【0022】

このような中空ポリマー微粒子は、架橋または非架橋であり、下記(I)～(IX)の種々の方法で製造することができる(特公平4-68324号公報等参照)。

(I) 架橋ポリマー粒子中に発泡剤を含有させ、後にこの発泡剤を発泡させる方法。

(II) 架橋ポリマーにボタン等の揮発性物質を封入し、後にこの揮発性物質をガス化する方法。

(III) 架橋ポリマーを熔融し、これに空気等の気体ジェットを吹き込み、気泡を封入する方法。

(IV) 架橋ポリマー粒子あるいは非架橋粒子の内部にアルカリ膨潤性の物質を浸透させて、アルカリ膨潤性の物質を膨潤させる方法。

(V) 水中油型のモノマーエマルジョンを調製し、重合を行う方法。

(VI) 不飽和ポリエステル溶液中に顔料を懸濁させ、該溶液中でモノマーを重合する方法。

(VII) 架橋性ポリマー粒子をシードとして、該架橋性ポリマーと相溶性の無いポリマーをそのシード上に重合、架橋する二段架橋方法。

(VIII) ポリマーの重合収縮により製造する方法。

(IX) 架橋性ポリマー粒子を噴霧乾燥させる方法。

### 【0023】

上記方法のなかで、(VII)の方法が好ましい。方法(VII)を行うに当たって、下記の態様で行うことが極めて好ましい。即ち、(a) 架橋性モノマー 1～50 質量%、(b) 親水性モノマーとして不飽和カルボン酸を使用する場合 1～40 質量%、その他の親水性モノマーを使用する場合 5～99 質量%、両者を併用する場合、不飽和カルボン酸の使用量は 40 質量%未満、その他の親水性モノマーの使用量は 5～99 質量% (以下、「(b) 親水性モノマー」という)、ならびに (c) 共重合可能なその他の重合性モノマー (以下、「(c) 他の重合性モノマー」という) 0～85 質量%よりなる重合性モノマー成分 100 質量部を、該重合性モノマー成分の重合により得られるポリマーとは異なるポリマー (以下、「異種ポリマー」という) (シードポリマー) 1～100 質量部の存在下において水中に分散し、次いで前記重合性モノマー成分を重合させる方法である (特開昭 62-127336 号公報参照)。

### 【0024】

なお、上記態様で得られた(架橋)中空ポリマー微粒子をシードポリマーとして、上記(a) 架橋性モノマー、(b) 親水性モノマーおよび(c) 他の重合性モノ

マーから選ばれた少なくとも 1 種をシード重合することにより、本発明で用いることができる(架橋)中空ポリマー微粒子を製造することもできる(特開平 2-140271 号公報および同 2-140272 号公報参照)。

#### 【0025】

前記(a)架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のジビニル系モノマー、あるいはトリビニル系モノマーを例示することができ、特に、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

前記(b)親水性モノマーとしては、ビニルピリジン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、酢酸ビニル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のビニル系モノマーを例示することができる。このうちメタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸が好ましい。

#### 【0026】

前記(c)他の重合性モノマーとしては、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限されず、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル；フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物；ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン等を例示することができ、特にスチレンが好ましい。

#### 【0027】

上記異種ポリマーは、少なくとも上記重合性モノマー (a) ~ (c) を重合して得られるポリマーとは、異なるポリマーである。ここで、「異なる」とは、重合モノマーの種類が異なる場合、共重合モノマーが同じであっても分子量が異なる場合、共重合モノマーが同じであっても共重合割合が異なる場合等を含む広い概念である。

#### 【0028】

このような異種ポリマーとしては、具体的にはポリスチレン、カルボキシ変性ポリスチレン、カルボキシ変性スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーブタジエンコポリマー、スチレンーアクリルエステルコポリマー、スチレンーメタクリルエステルコポリマー、スチレンーアクリルエステルコポリマー、メタクリルエステルコポリマー、カルボキシ変性 (スチレンーアクリルエステル) コポリマー、カルボキシ変性 (スチレンーメタクリルエステル) コポリマー等が例示される。特に好ましい異種ポリマーは、ポリスチレンおよびスチレン成分を50質量%以上含むスチレンコポリマーである。

#### 【0029】

中空ポリマー微粒子は、架橋していることが好ましい。そして架橋の程度は、加熱、加圧して、絶縁板を成形する際に、架橋中空ポリマー微粒子が粒子の形態を保つ程度に架橋していることが好ましい。

#### 【0030】

このような方法により、特に上記で詳述した(VII)の方法により、平均粒径の $-20\% \sim +20\%$ の範囲内の粒径の粒子が70質量%以上を占める粒子径の均一な微粒子が得られる。この微粒子を用いると本発明の目的が1段と優れて達成され、好ましい。

#### 【0031】

本発明の皮膜形成用組成物において、中空ポリマー微粒子の硬化性前駆体への配合は、本発明の皮膜の誘電率をいかなる値にするか、使用する硬化性前駆体の種類、中空ポリマー微粒子の種類あるいは添加量、その他の要因を考慮して、適宜決定することができるが、成分 (A) すなわち、通常ワニス状の皮膜形成用組成物の硬化性前駆体 (固形分換算) 100質量部に対して、好ましくは1~200

質量部、より好ましくは5～150質量部、さらに好ましくは10～100質量部となるような割合で配合される。

### 【0032】

中空ポリマー微粒子は、水分散体状もしくはアルコール等の有機溶媒の分散状あるいは乾燥粉体状で配合してもよいが、乾燥粉体状の中空ポリマー微粒子を硬化性前駆体のワニスに配合することが好ましい。

### 【0033】

#### (C) 有機溶剤

本発明の塗布組成物に使用される成分(C)の有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

### 【0034】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー

・テルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができる。

#### 【0035】

本発明の塗布組成物中、成分（C）の有機溶剤の含有量は、好ましくは1～95質量%、より好ましくは10～90質量%である。

#### 【0036】

##### 〔その他の添加剤〕

本発明の絶縁膜形成用材料には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。

コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸をメタノール、エタノール、イソプロパノール等の親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30m $\mu$ 、好ましくは10～20m $\mu$ 、固形分濃度が10～40質量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製のメタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製のオスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業（株）製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル（株）製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、（メタ）アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げるができる。

界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコー

ン界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

### 【0037】

〔膜形成用組成物の調製方法〕

〔(A)成分の加水分解方法〕

(A)成分を加水分解するに際しては、溶媒中に(A)成分を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合すればよく、特に限定されないが、(C)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を加えて加水分解・縮合反応を行う方法がある。また、特開2002-20689記載の方法も同様に用いる事が出来る。

上記一般式(I)で表されるシラン化合物および一般式(II)で表されるシラン化合物を加水分解および／または縮合させるためには、触媒が使用される。この触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基および無機塩基などを挙げることができる。

### 【0038】

触媒として用いられる金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*s o-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*s*e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*e r t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*s o-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*s*e c-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*e r t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*s o-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*s*e c-ブトキシ・トリス(ア



・セチルアセトナート) チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-isopropoxy・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-isopropoxy・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-isopropoxy・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物;

### 【0039】

トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-isopropoxy・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ

・ー i s o - プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- n -  
ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- s e c - ブトキシ  
・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ- t e r t - ブトキシ・ビス  
(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセ  
トナート) ジルコニウム、モノ- n - プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート)  
ジルコニウム、モノ- i s o - プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート)  
ジルコニウム、モノ- n - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコ  
ニウム、モノ- s e c - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウ  
ム、モノ- t e r t - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム  
、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エ  
チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ- n - プロポキシ・モノ (エチルア  
セトアセテート) ジルコニウム、トリ- i s o - プロポキシ・モノ (エチルアセ  
トアセテート) ジルコニウム、トリ- n - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ  
ート) ジルコニウム、トリ- s e c - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、トリ- t e r t - ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ  
- n - プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ- i s o  
- プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ- n - ブトキ  
シ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ- s e c - ブトキシ・ビ  
ス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ- t e r t - ブトキシ・ビス (エ  
チルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセト  
アセテート) ジルコニウム、モノ- n - プロポキシ・トリス (エチルアセトアセ  
テート) ジルコニウム、モノ- i s o - プロポキシ・トリス (エチルアセトアセ  
テート) ジルコニウム、モノ- n - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、モノ- s e c - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、モノ- t e r t - ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート)  
ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (ア  
セチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (ア  
セチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス

・ (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどの  
ジルコニウムキレート化合物;

#### 【0040】

トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物; その他を挙げることができる。

有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸および酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを挙げることができる。

#### 【0041】

有機塩基としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

これらの触媒のうち、好ましいものは金属キレート化合物、有機酸および無機酸であり、より好ましいものとしては、チタンキレート化合物および有機酸を挙げることができる。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0042】

本発明の一般式 (I) および一般式 (II) のシラン化合物の加水分解および部分縮合を行うためには、シラン化合物の全体におけるアルコキシ基 1 モル当たり 0.25～3 モル、特に 0.3～2.5 モルの水を加えることが好ましい。具体的には、シラン化合物を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加すればよい。触媒は、有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、添加される水に溶解あるいは分散させておいてもよい。この加水分解および部分縮合の反応温度は、通常 0～100℃、好ましくは 15～80℃である。

反応時間については、反応温度等に依るが、反応の確実性と、生産性との関係から、通常、0.5～100時間の範囲内の値とするのが好ましく、1～24時間の範囲内の値とするのがより好ましい。

#### 【0043】

さらに、シラン化合物を加水分解、縮合した後、膜形成用組成物の pH を 7 以下に調整することが好ましい。pH 調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、無水グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。これらの化合物は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0044】

上記 pH 調整剤による組成物の pH は、7 以下、好ましくは 1～6 に調整される。上記範囲内に pH を調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH 調整剤の使用量は、適宜選択される。

このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30 質量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が 2～30 質量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

#### 【0045】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用材料を、シリコンウエハ、Si

・O<sub>2</sub> ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

#### 【0046】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5 μm程度、2回塗りで厚さ0.1～3 μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子、またはその混合物の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

#### 【0047】

より具体的には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピンコート法により、基板（通常は金属配線を有する基板）上に塗布し、300℃以下の温度で1分から1時間の第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させるとともに、膜形成組成物に含まれるシロキサンを架橋させ、次いで300℃より高く450℃以下の温度で30分から10時間の第二の熱処理（アニール）を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を300℃より高く450℃以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

第一の熱処理によるシロキサンの架橋は、酸化によるSi-O-Si結合の形成によって進行するため、この第一の熱処理は大気中で有利に行うことができる。また、形成した絶縁膜の示す誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。

#### 【0048】

更に本発明では、絶縁膜形成時に空孔率を制御することで多孔質化を行うことにより、更に誘電率の低い絶縁膜、すなわち、誘電率が2.5以下、好ましくは

2. 1以下の多孔質膜を得ることができる。

#### 【0049】

このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ質量部および質量％であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

#### 【0051】

##### 〔誘電率〕

6インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の窒素雰囲気の中で60分間基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパカード（株）製のHP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメーター用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

##### 〔密着性〕

上記皮膜上に、膜厚0.1μmのSiO<sub>2</sub>膜（CVD法）を積層した膜に対して、JISK5400に準拠して基盤目試験（テープ剥離試験）を行った。

##### （評価基準）

膜剥がれ無し：○

膜剥がれ有り：×

#### 【0052】

##### 〔耐クラック性〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の窒素雰囲気の中で60分間基板を焼成した。この際の塗膜の膜厚は1  $\mu$ mに設定した。得られた塗膜を純水中に1時間浸漬した後、塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜表面にクラックが認められない、

×：塗膜表面にクラックが認められる。

### 【0053】

#### 合成例 1

石英製セパラブルフラスコに、エタノール471 g、イオン交換水237 gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2 gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にビニルトリエトキシシラン20 g、メチルトリメトキシシラン30 gとテトラエトキシシラン50 gの混合物を添加した。溶液を55℃に保ったまま2時間反応を行った。この溶液に20%マレイン酸水溶液28 gとプロピレングリコールモノメチルエーテル440 gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮した。この溶液に酢酸エチル300 gとイオン交換水300 gを添加し、液々抽出を行った。上層の溶液を取り出し、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、反応液1を得た。

### 【0054】

#### 中空ポリマー微粒子1の合成例

スチレン80部、ブタジエン18部、イタコン酸2部およびt-ブチルメルカプタン10部に、水200部にラウリル硫酸ナトリウム0.5部および過硫酸カリウム1.0部を溶かした水溶液を攪拌しながら加え、65℃で6時間重合してポリマー粒子を得た。このポリマー粒子の平均粒子径は0.25  $\mu$ m、トルエン不溶解分は4%、GPCによる数平均分子量は5,000、重量平均分子量と数平均分子量の比（ $M_w/M_n$ ）は2.6であった。

次に、このポリマー粒子をシードポリマーとして用いて、以下の重合を行った。即ち、このポリマー粒子10部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

0.1部、ラウリル硫酸ナトリウム0.4部および過硫酸カリウム0.5部を水900部に分散した。これにメチルメタクリレート30部、ジビニルベンゼン50部、 $\alpha$ -メチルスチレン20部およびトルエン20部の混合物を加えて、65℃で5時間重合したところ、重合収率98%でトルエンを粒子内部に含むカプセル粒子の分散液が得られた。この分散液に対してスチームストリップ処理を行った後、ポリマー粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、このポリマー粒子は中央部が透けており、完全な球形の中空ポリマー微粒子であった。この粒子は、外径が0.44  $\mu\text{m}$ 、内径が0.3  $\mu\text{m}$ 、比重が0.72であった。得られた中空ポリマー微粒子について、スプレードライ処理を行い、中空ポリマー微粒子粉末1を得た。得られた中空ポリマー微粒子の平均粒径は0.45  $\mu\text{m}$ であり、平均粒径の-20%~+20%の範囲の粒径を有する粒子が占める割合は、80質量%以上である。

#### 【0055】

##### 実施例1

合成例1で得られた反応液1の(A)成分100質量部に対して、中空ポリマー微粒子粉末1を30質量部添加した。その溶液を0.2  $\mu\text{m}$ 孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布後焼成することで塗膜を得た。本塗膜の評価結果を表1に示す。

#### 【0056】

##### 実施例2

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%マレイン酸テトラメチルアンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液を得た。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

#### 【0057】

##### 実施例3

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%ジアザビスクロウンデセン酢酸塩水溶液を使用し、実施例1において中空



中空ポリマー微粒子粉末 1 の添加量を 55 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

#### 【0058】

##### 実施例 4

合成例 1 において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに 25%塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を使用し、実施例 1 において、中空ポリマー微粒子粉末 1 の添加量を 80 質量部にした以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

#### 【0059】

##### 比較例 1

合成例 1 において、ビニルトリエトキシシラン 20 g を使用しなかった以外は合成例 1 と同様にして、反応液を得た。この溶液を実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

#### 【0060】

##### 比較例 2

実施例 1 において、中空ポリマー微粒子粉末 1 の代わりにポリメチルメタクリレートを使用した以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

#### 【0061】

##### 比較例 3

実施例 1 において、中空ポリマー微粒子粉末 1 を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

## 【0062】

【表 1】

	比誘電率	密着性	耐クラック性
実施例 1	2.04	○	○
実施例 2	1.98	○	○
実施例 3	1.92	○	○
実施例 4	1.83	○	○
比較例 1	2.22	×	○
比較例 2	2.25	○	×
比較例 3	2.53	○	×

## 【0063】

表 1 から、本発明の組成物から得られた実施例 1～4 の皮膜は、誘電率が低く、密着性及び耐クラック性に優れているのに対して、一般式 (I) の化合物を使用していない比較例 1 の皮膜は、密着性が低く、中空ポリマー微粒子粉末を使用していない比較例 2 及び 3 の皮膜は、密着性は高いが、誘電率が高く、耐クラック性が低い。

## 【0064】

## 【発明の効果】

本発明のポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして含有する組成物は、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、ガラス質または巨大高分子の膜形成することができる。こうして得られる膜は、耐熱性、密着性が良好で、誘電率が低く、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

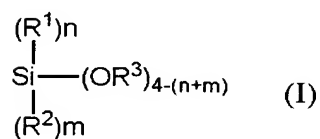
【課題】 耐熱性、密着性、耐クラック性に優れ、低誘電率の絶縁膜を形成できる皮膜形成用塗布組成物、これを用いた皮膜形成方法及び皮膜を提供すること。

【解決手段】 下記成分 (A) ~ (C) を含むシリカ系皮膜形成用塗布組成物及びこれを用いた皮膜形成方法及びシリカ系皮膜。

(A) 一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (II) で表される化合物の加水分解物及び／または部分縮合物

一般式 (I)

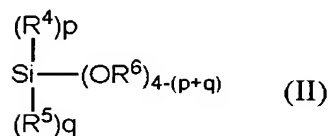
【化 1】



(式中、 $R^1$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、 $R^2$ は不飽和結合を有する有機基を示し、 $R^3$ はアルキル基を示し、 $n$ は0~2、 $m$ は1~3、 $0 \leq n + m \leq 3$ である)

一般式 (II)

【化 2】



(式中、 $R^4$ はアルキル基又はアリール基を示し、 $R^5$ は水素原子を示し、 $R^6$ はアルキル基を示し、 $p$ 及び $q$ は、 $0 \leq p + q \leq 3$ を満たす整数である。)

(B) 中空ポリマー微粒子粉末、及び

(C) 有機溶剤。

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 7 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社